Condensationsversuche des Amylmethylketon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

Hohen philosoph. Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Jean Wiess
Diplom Chemiker

aus

Wallerfangen.

Leipzig-Reudnitz
Druck von Max Hoffmann
1893.

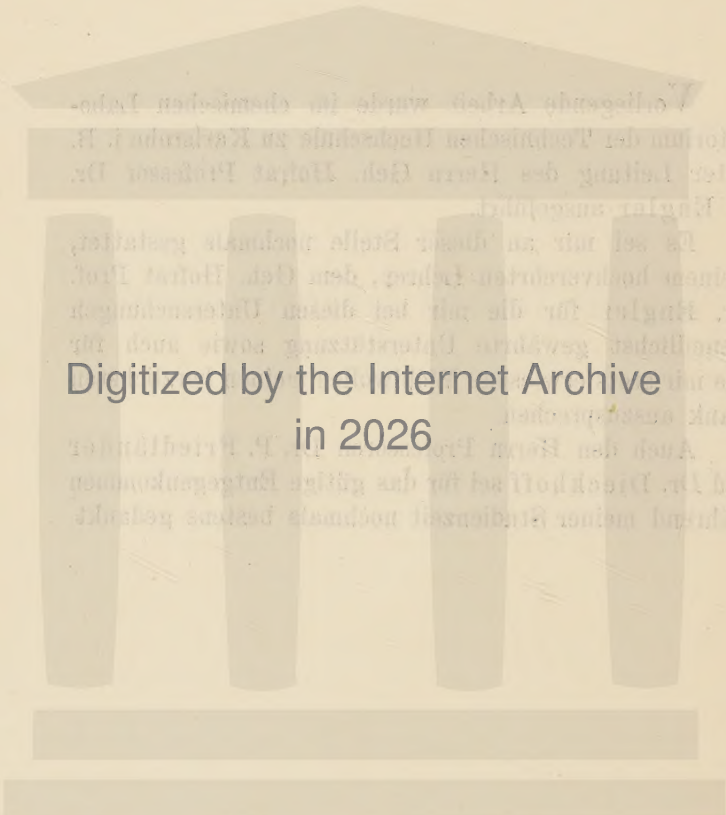
Seinen lieben Geschwistern

herzlichst zugeeignet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe i. B. unter Leitung des Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. C. Engler ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle nochmals gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, dem Geh. Hofrat Prof. Dr. Engler für die mir bei diesen Untersuchungen freundlichst gewährte Unterstützung sowie auch für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch den Herrn Professoren Dr. P. Friedländer und Dr. Dieckhoff sei für das gütige Entgegenkommen während meiner Studienzeit nochmals bestens gedankt.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0150

Einleitung.

Nachdem es gelungen war nachzuweisen, dass in den ätherischen Ölen eine grosse Anzahl von Verbindungen eine kettenförmige Anordnung der Atome enthält, drängte sich die Frage auf, ob sich diese Verbindungen durch wasserentziehende Mittel nicht in ringförmig geschlossene überführen liessen, wodurch man eine Erklärung für die in denselben Ölen oftmals auftretenden Benzolderivate gefunden hätte, oder aber ob dabei die offene Form der Kohlenstoffkette erhalten bleibt.

Lange Zeit konnte man trotz der vielfachen Untersuchungen, die namentlich mit dem Aceton als einfachstem Repräsentanten der Ketone, welche zu derartigen Versuchen sehr geeignet sind, angestellt sind, keinen klaren Einblick in den chemischen Mechanismus dieser Reaktionen, beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln gewinnen.

Die in dieser Hinsicht angestellten Versuche von Claisen[1]) Heintz[2]) und Pinner[3]) ermöglichten es einigermassen uns den Vorgang vor Augen zu führen. Eine vollständige Klarheit verschafften uns die in-

[1]) Liebigs Annalen 180. 5.
[2]) Liebigs Annalen 187. 253.
[3]) Ber. d. deutsch. Ges. XIV. 1070.

teressanten Versuche dieser Art von Ladenburg [1]) und Bayer [2]) über das Mesitylen, welches sie durch Kondensation der Acetons mit conc. Schwefelsäure gewannen.

In folgendem habe ich mir zunächst die Aufgabe gestellt eine kurze Zusammenstellung derjenigen wasserentziehenden Mittel, welche zu jenen Keton-Kondensationen angewandt wurden, zu liefern, und was diejenigen Versuche, welche wesentlich zur Kenntnis der Konstitution der Kondensationsprodukte beitragen, bisher ergaben.

Die ersten Versuche dieser Art wurden, wie schon vorher erwähnt, mit dem Aceton vorgenommen und bediente man sich von den verschiedenen Kondensationsmitteln, welche wasserentziehend wirken, meistenteils der gasförmigen Salzsäure, teils auch der konzentrierten Schwefelsäure.

Der Erste, welcher Chlorwasserstoffgas auf Aceton einwirken liess, war Matteucci [3]). Er hielt das daraus entstandene Produkt für einen Kohlenwasserstoff, der dem Naphtalin ähnlich ist. Gegen diese Auffassung trat Liebig [4]) auf, indem er zeigte, dass in dem so erhaltenen Öle Chlor enthalten sei, zog aber weiter keine Schlüsse auf die Zusammensetzung des Körpers. Kané [5]) nahm die Untersuchungen über die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Aceton wieder auf und stellte anfangs den Körper, welchen er so bekam als das sogenannte Mesitchloral auf, dem er die Formel $C^6H^4Cl^2O^2$ gab. Nachdem er sich später jedoch etwas eingehender mit dieser Arbeit befasste, stellte er aus

[1]) Liebigs Annalen 179. 160.
[2]) Liebigs Annalen 176. 160.
[3]) Annales chim. und phys. XLVI. 430.
[4]) Liebigs Annalen CX. 39.
[5]) Journ. cf. pr. Chemie. XV. 132.

dem Condensationsprodukte einen Körper dar, dem er die Formel $C^6H^{10}O$ beilegte, und der sowohl aus Aceton mit konzentrierter Schwefelsäure als auch durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das mit Salzsäure gesättigte Aceton entsteht. Er nannte den Körper Mesityloxyd.

Fittig[1]) gewann durch Einwirkung von gebranntem Kalk auf Aceton ebenfalls einen Körper dieser Zusammensetzung. Löwig und Weidmann[2]) erhielten denselben Körper durch Einwirkung von Kaliumhydrat oder Natriumhydrat auf Aceton, jedoch in unreinem Zustande. Sie beschäftigten sich dann eingehender mit diesem Produkt, indem sie darauf weitere Alkalien einwirken liessen, konnten jedoch keinen reinen einheitlichen Körper gewinnen.

Fittig gelang es nun ferner durch längeres Erhitzen von Ätzkalk mit Aceton, neben dem Mesityloxyd noch einen anderen Körper von der Formel $C^3H^{14}O$ darzustellen, den er Phoron nannte; derselbe hatte einen bedeutend höheren Siedepunkt und erstarrte allmählig.

Städeler[3]) erhielt das Phoron auf analoge Art.

Obwohl man nun diese beiden Körper, Mesityloxyd und Phoron, durch Einwirkung von Salzsäure auf Aceton erhalten hatte, war man sich doch noch nicht klar, auf welche Art und Weise sie entstanden. Die Ansichten darüber waren verschiedener Art; es beschäftigten sich namentlich mit dieser Frage Kekulé[4]), Bayer[5]) und Fittig[6]).

Bayer glaubte anfangs die Kondensation in der Weise erklären zu müssen, dass er annahm, dass das

---

[1]) Liebigs Annalen 110. 82.
[2]) Liebigs Annalen 111. 72.
[3]) Journ. of. pr. Chem. XXI. 51.
[4]) Zeitschr. f. Chem. 1867. 24.
[5]) Annalen Liebigs. 140. 303.

Sauerstoffatom eines Acetonmoleküls mit je einem Wasserstoffatom der Methyl-Gruppe eines anderen Aceton-Moleküls als Wasser austrete; das so entstandene Mesityloxyd kondensiere sich in gleicher Weise mit einem weiteren Acetonmolekul zu Phoron und aus diesen beiden bilde sich durch eine analoge innere Kondensation das Mesitylen, das er wirklich auch bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf das Aceton erhielt.

Fittig deutete, nachdem er das Mesitylen als ein Trimethylbenzol charakterisiert, ein anderes Prinzip der Kondensation an: Ein Methyl verliert zwei Wasserstoffatome, während das andere unberührt bleibt. Diese beiden Wasserstoffatome gehen mit dem Sauerstoffatom eines anderen Aceton-Moleküls als Wasser weg.

Kekulé entwickelte diese Ansicht ausführlicher; das gleiche Gesetz der Kondensation auf das Mesityloxyd und das Phoron ausdehnend drückte er diese Körper durch folgende Formel aus:

$$\begin{array}{l} \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = CH \cdot CO \cdot CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad = \text{Mesityloxyd} \\ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C = CH - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH \cdot CO \cdot CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad = \text{Phoron} \end{array}$$

Später gab Kekulé[1]) diesen zunächst nur hypothetisch aufgestellten Formeln durch seine Untersuchungen über die Kondensation des Aldehyds eine indirekte Bestätigung, indem er nachwies, dass sich der Aldehyd nach obigem Schema kondensiert Da kein Grund vorliegt, die Kondensation des Acetons in anderer Weise zu deuten, wie die des Aldehyds, so machen diese Untersuchungen die oben mitgeteilten Formeln in hohem Grade wahrscheinlich. Für das Phoron lässt dieses Gesetz eine zweifache Konstitution

[1]) Liebigs Annalen. 162. 77.

zu, greift nämlich der Sauerstoff des Mesityloxyds in die Methylgruppe eines noch hinzutretenden Aceton-Molekuls ein, so erhält man die von Kekulé oben angegebene Phoronformel

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CO \cdot CH^3$$

Findet aber die Wasserentziehung in folgender Weise statt

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH \cdot CO \cdot CH \overset{H^2O}{\cdots} C\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

so resultierte für das Phoron die symmetrische Formel

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH - CO - CH \cdot C\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix};$$

Während die übrigen Phorone durch Einwirkung wasserentziehender Mittel leicht in Cumol oder Isomere desselben übergeführt werden können, gelang es Bayer nicht, aus dem Mesityloxyd oder dem Acetophoron Kohlenwasserstoffe darzustellen, vielmehr trat eine vollständige Verkohlung ein. Seitdem hat nun diese Reaktion noch ein ganz besonderes Interesse gewonnen durch die Betrachtungen, die Kekulé[1]) gelegentlich seiner Untersuchungen der Kondensationsprodukte des Aldehyds über die Konstitution des Benzols und eine synthetische Darstellung desselben aus Aldehyd mitteilte. Von dem Gedanken ausgehend, dass eine endgültige Lösung dieser Frage nach der inneren Konstitution des Benzols kaum anders als auf dem Wege des Experimentes erwartet werden könne, hatte er sich die zweifache Aufgabe gestellt; erstens die für das Aceton hypothetisch angenommenen Kondensationsgesetze experimentell am Aldehyd zu bestätigen und dann weiter aus dem zweiten Kondensationsprodukte desselben

$$CH^3 \cdot CH = CH - CH = CH \cdot COH.$$

[1]) Liebigs Annalen. 162. 77.

durch Wasserentziehung das Benzol synthetisch darzustellen. Bekanntlich gelang ihm die Lösung dieser Aufgabe nur teilweise; allerdings zeigte er durch eine Reihe schöner Versuche, dass die Kondensation des Aldehyds in der That in der früher beim Aceton erörterten Weise verläuft. Der weitere Versuch indessen aus dem dem Phoron entsprechenden Kondensationsprodukte des Aldehyds C^6H^8O den gesuchten Kohlenwasserstoff C^6H^6 durch Wasserentziehung darzustellen, blieb erfolglos.

Günstigere Resultate schienen nun die entsprechenden Reaktionen für das Aceton zu versprechen; hier besass man bereits in der Mesitylenbildung aus dem Aceton mit conc. Schwefelsäure einen direkten Übergang der Fettreihe zur aromatischen Reihe. Bedachte man dann weiter, dass bei der Mesitylenbildung neben diesem auch noch Mesityloxyd und Phoron auftritt, so durfte man wohl der Vermutung Raum geben, Mesityloxyd und Phoron seien nur Zwischenprodukte der Mesitylenbildung und letzteres verdanke seine Entstehung den successive verlaufenden Gleichungen:

$$2\ C_2H_6O - H_2O = C_6H_{10}O \text{ Mesityloxyd.}$$

$$C_6H_{10}O + C_2H_6O - H_2O = C_9H_{14}O \text{ Phoron.}$$

$$C_9H_{14}O - H_2O = C_9H_{12} \text{ Mesitylen.}$$

War diese Vermutung richtig, so musste man auch eine schrittweise Kondensation des Acetons zu Mesitylen erzielen können, und ein Einblick in die Struktur des Mesityloxyds, Phoron's und Mesitylens war gewonnen.

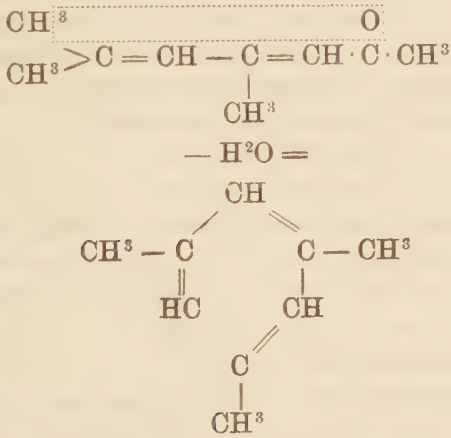
Die Versuche dieser Art wurden mit conc. Schwefelsäure vorgenommen und zeigten auch in der That, dass alle drei obengenannten Körper entstehen, wie ein genaueres Studium dieser Reaktion aber ergab, verläuft dieselbe wie später gezeigt wird in so eigentümlicher Weise, dass ein Rückschluss von der Konstitution des

Phorons auf die des Mesitylen vollkommen unstatthaft erscheint.

Holtmeyer[1]) hat über die entsprechende Reaktion des Mesityloxyds eine kurze Mitteilung gemacht.

Derselbe unterwarf Mesityloxyd mit conc. Schwefelsäure der Destillation und isolierte aus dem Destillate einen bei 163° C. siedenden Körper, den er für Mesitylen erklärte. Claisen[2]) versuchte nun auch nach den Angaben von Holtmeyer aus Phoron in der gleichen Weise mit conc. Schwefelsäure Mesitylen darzustellen. Das Destillat erwies sich als durchaus identisch mit dem, das aus Mesityloxyd erhalten wurde und bestand zum grössten Teil aus Mesitylen.

So einfach nun auch die Bildung des Mesitylens aus Phoron erscheint nach der von Kekulé entwickelten Formel



so schwierig lässt sich eine solche aus Mesityloxyd denken.

Die von Holtmeyer gegebene Gleichung ist nach den Angaben von Claisen höchst unwahrscheinlich; zu-

[1]) Zeitschr. d. Chem. 1867. 688.

[2]) Liebigs Annalen. 180. 18.

dem müsste man annehmen, dass die conc. Schwefelsäure auf Mesityloxyd ganz anders einwirkt wie auf das analog konstituirte Phoron. Weit wahrscheinlicher erschien es, dass die Schwefelsäure zunächst ein Zerfallen des Kondensationsproduktes in die einfacheren Produkte desselben bewirkte und dass sich aus diesen durch weitere Einwirkung von conc. Schwefelsäure Mesitylen bilde. Diese seine Ansicht hat Claisen nun auch experimentell bewiesen, und die Folgerung gezogen, dass der Bildung des Mesitylens aus den Kondensationsprodukten des Acetons, ein Zerfallen desselben in Aceton resp. in Derivate desselben vorhergeht.

Hieraus ergiebt sich dann die weitere Folgerung, dass Mesityloxyd und Phoron keine Zwischenprodukte der Mesitylenbildung sind, sondern nur Zwischenprodukte.

Fittig[1]) schloss sich auch bald dieser Ansicht an und stellte die Vermutung auf, dass das Aceton durch die Schwefelsäure zuerst in Allylen und Wasser gespalten würde, gemäss der Gleichung

$$CH^3 \cdot CO \cdot CH^3 =$$
$$CH \equiv C - CH^3 + H^2O.$$

und ersteres unter dem Einfluss der conc. Schwefelsäure polymerisiert werde. Er stellte Versuche dieser Art an, indem er Allylen und conc. Schwefelsäure aufeinander einwirken liess und gelangte zu Resultaten, die diese Annahme bestätigen.

Jacobsen[2]), der ebenfalls Versuche der Art machte, die Konstitution des Mesitylens darzustellen, stellte fest, dass aus dem Phoron mit conc. Schwefelsäure nur Mesitylen entsteht, während er bei der Einwirkung von Phosphorsäure-Anhydrid oder Chlorzink nur Pseudo-Cumol angeblich erhielt.

[1]) Ber. Ber. 8. 17. 367.

[2]) Ber. d. Deutsch. Ges. X. 858.

Die Resultate, welche bei der Wasserentziehung aus den Ketonen und Aldehyden bisher gewonnen wurden, berechtigten nun zu der Annahme, dass auch im pflanzlichen Organismus analoge Vorgänge stattfinden, dass die Benzolderivate, denen wir in der Pflanze begegnen, aus kettenförmig gebundenen Atomkomplexen unter Wasserabspaltung hervorgehen.

Damit jedoch Ringbildung stattfinden kann, müssen bestimmte Bedingungen erfüllt sein. Bisher ist die Ringschliessung nur bei den Aldehyden und Ketonen am besten geglückt, die Alkohole, soweit sie bis jetzt untersucht worden sind, behalten die kettenförmige Anordnung der Atome bei.

Jedoch nicht alle Aldehyde schliessen sich zu einem Benzolring, auch bei ihnen ist die Bildung abhängig von einer ganz bestimmten Anordnung der Atome im Molekül.

Semmler[1]), der sich eingehend mit Versuchen dieser Art beschäftigte erhielt durch Wasserentziehung nur dann Benzolderivate, wenn erstens das Aldehyd-Sauerstoffatom von dem benachbarten Kohlenstoff, behufs Bildung von Wasser die beiden Wasserstoffatome nicht erhalten konnte, wenn mit anderen Worten folgende Annahme vorlag,

$$C(OH) - CH = C\begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}$$

wenn zweitens das fünfte Kohlenstoffatom von der Aldehydgruppe ausgerechnet mit zwei Wasserstoffatomen verbunden war, welche dann mit dem Aldehydsauerstoff zusammen als Wasser austraten. In seiner Mitteilung über Ringschliessung bei olefinischen Kampherarten hebt Semmler namentlich zwei Versuche hervor, welche die oben angegebene Ansicht der Ring-

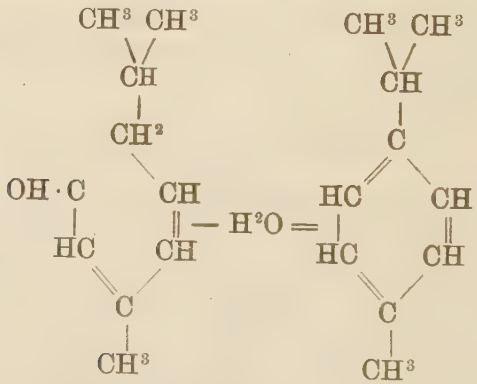
[1]) Ber. d. Deutsch. Ges. XXIV. 682.

bildung beleuchten. Bei dem einen Versuch wandte er Anhydro-Geranial an

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH^2\cdot CH:CH\cdot CH(CH^3):CH\cdot COH.$$

ein Aldehyd, aus dem er durch Kondensation einen Kohlenwasserstoff analog dem Cymol erhielt. Er wandte als wasserentziehendes Mittel Kaliumbisulfat an, und erhitzte zu diesem Zwecke letzteres mit der Hälfte des Gewichtes Anhydro-Geranial auf 170°—175° C. Die Formel setzte er für $C^{10}H^{14}$ fest; da der Körper, wie er nachwies, drei doppelte Bindungen hatte, musste er zu den ringförmig gebundenen Körpern gehören. Die erhaltene Verbindung war identisch mit dem Cymol.

Um die Identität noch deutlicher nachzuweisen, stellte Semmler eine Sulfonsäure und das sulfonsaure Barium der erhaltenen Verbindung dar; beide Körper decken sich vollkommen mit den entsprechenden Cymolverbindungen. Im vorliegenden Falle liegt nun ein überaus glatter Übergang von einem Methanderivat zu einem Benzolderivate, welcher aus der bildlichen Darstellung zu erkennen ist.



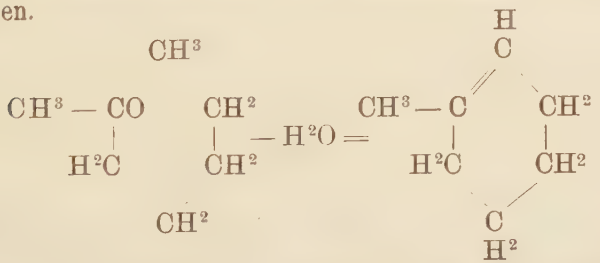
(Anhydrogeranialderivat.) (Cymol.)

Bei der Einwirkung von Anhydro-Geraniol mit Kaliumbisulfat auf 170—175° C. erhielt er einen Körper

der die Formel $C^{10}H^{16}$ besass und kein Benzolderivat nach seinen Angaben ist. Er stellte den Körper anfangs in die Reihe der Terpene. Da die physikalischen Eigenschaften jedoch wesentlich von denen der bisher bekannten Terpenen abweichen, so glaubte Semmler den Repräsentanten einer neuen Klasse von Terpenen erhalten zu haben, welche Arten von Terpenen er als „olefinische Kampherterpene“ bezeichnete. Er stellte noch analoge Verbindungen dar aus Coriandrol, Linalool und anderen hierhergehörigen olefinischen Kampherarten.

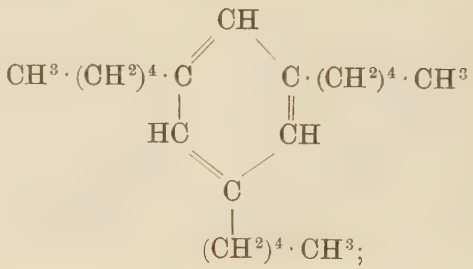
Diese von Semmler erlangten Resultate veranlassten mich nun auf Wunsch von Geh. Hofrat Professor Dr. C. Engler, Kondensationsversuche mit dem Amylmethylketon, $CH^3 \cdot (CH^2)^4 CO \cdot CH^3$ vorzunehmen, um eventuell zu Hydro-Benzolderivaten zu gelangen. Obiges Keton eignet sich besonders hierzu, da es den Bedingungen, die Semmler für nötig hält, entspricht, nämlich, dass das fünfte Kohlenstoffatom von der —CO—gruppe ausgerechnet mit zwei Wasserstoffatomen verbunden ist, die eventuell mit dem Sauerstoffatom der Ketongruppe —CO— als Wasser, unter Ringbildung, austreten konnten und so direkt ein Tetrahydrobenzolderivat gaben.

Folgende Gleichung würde diese Ansicht versinnbilden.

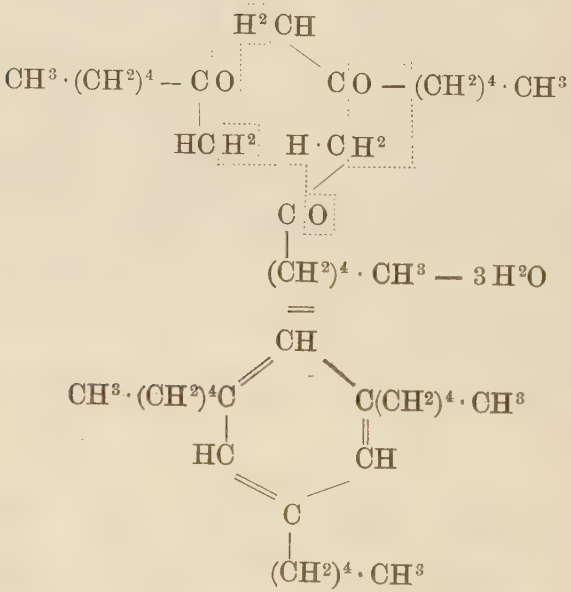


Die Kondensation konnte aber auch nach anderer Richtung hin verlaufen, indem sich ein Körper ein Kohlen-

wasserstoff bilden konnte, ähnlich wie die Bildung von Mesitylen aus Aceton vor sich geht; es wäre dies ein Triamylbenzol.



Die Reaktion würde folgender Gleichung gemäss verlaufen:



Dann konnte ferner noch eine Art von Kondensation eintreten, welche der Bildung von Mesityloxyd oder Phoron analog ist und welche uns folgendermassen vor Augen geführt wird.

$$CH^3(\cdot CH^2)^4 \cdot CO \cdot CH^3$$

$$+ HCH^2CO(CH^2)^4 \cdot CH^3 =$$

$$CH^3 \cdot (CH^2)^4 > C = CH - CO(CH^2)^4 \cdot CH^3$$

$$+ H^2O;$$

Die in dieser Beziehung angestellten Versuche haben nun gezeigt, dass die Reaktion so vor sich geht, wie die letzte Darstellung es veranschaulicht. Der Körper bildet sich aus zwei Molekülen Amylmethylketon, welche sich unter einmaligem Wasseraustritt zu einem Molekul

$$C^5H^{11} > C = CH \cdot CO \cdot C^5H^{11}$$

vereinigen.

Es ist jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich auch geringe Mengen von den oben erwähnten Kohlenwasserstoffen gebildet haben und in den harzigen Rückständen vorhanden sein können, dieselben konnten jedoch nicht definitiv festgestellt und rein erhalten werden.

Amylmethylketon.

$CH^3 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CO \cdot CH^3$.

Über das Amylmethylketon liegen noch sehr wenige Angaben vor. Es wurde zuerst von Schorlemmer[1]) dargestellt. Er gewann es durch Oxydation von Methylamylcarbinol und beschreibt es als eine angenehm riechende und bei 150—152° siedende helle Flüssigkeit, welche mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle krystallisierte Verbindungen giebt. Er nannte es Methylpentylketon. Mit Chromsäure oxydiert, liefert es Essigsäure und Valeriansäure.

Zu meinen Versuchen stellte ich das Keton nicht nach diesen Angaben dar, sondern unterwarf ein molekulares Gemenge von capronsaurem und essigsaurem Calcium in kleinen Glasretorten der trockenen Destillation. Den capronsauren Kalk stellte ich nach zweierlei Arten dar. Nach der einen Art wurden in einem grossen Glaskolben mehrere Liter Wasser erwärmt und die berechnete Menge von Calciumcarbonat, letzteres zu einem Brei angerührt, hinzugegeben, und das Ganze zum Kochen erhitzt. Der Kolben wurde dann mit einem Kühlrohr versehen und die bestimmte Menge Capronsäure allmählig unter Durchschütteln des Kolbeninhaltes hinzugegeben. Die Masse schäumte unter Entwickelung von Kohlensäure stark auf; es wurde so lange geschüttelt bis keine Kohlensäure mehr entwich

[1]) Liebigs Annalen. 161. 279.

und nun heiss filtriert: das Filtrat wurde eingedampft, wobei sich das capronsaure Calcium als glänzende Schuppen oben absetzt und von Zeit zu Zeit abgeschöpft wurde.

Die andere Methode der Darstellung des capronsauren Calciums besteht darin, dass molekulare Mengen von Capronsäure und gelöschten gebrannten Kalkes in einem grossen Messcylinder einige Zeit geschüttelt wurden, wobei sich die grösste Menge des capronsauren Kalkes, in kaltem Wasser sehr schwerlöslich, absetzte. Derselbe wurde vermittelst der Saugpumpe von dem Filtrat getrennt und letzteres weiter eingedampft um den darin gelösten capronsauren Kalk noch zu gewinnen.

Diese Art der Darstellung ist bedeutend günstiger und nimmt auch namentlich nicht so viel Zeit in Anspruch; man hat mit weniger Quantitäten Wasser zu arbeiten, welches wieder verdampft werden muss. Die Ausbeuten sind bei beiden Methoden die gleichen und verlaufen nahezu quantitativ. Das zur Darstellung des Ketons erforderliche essigsaure Calcium wurde aus Calciumcarbonat und gewöhnlicher Essigsäure dargestellt.

Die beiden oben beschriebenen Salze wurden zuerst gut getrocknet und dann möglichst fein zerrieben, um ein inniges Gemenge von capronsaurem und essigsaurem Calcium zu gewinnen. Dieses Gemisch unterwarf ich nun in Portionen von etwa 20 gr. in kleinen Glasretorten der trockenen Destillation. Die zuerst übergehenden weissen schweren Dämpfe, welche sich durch Kühlung nicht kondensieren liessen, verschwanden allmählich und ich erhielt ein hellbraunes Destillat, welches sich bei einigem Stehen in zwei Schichten trennte, in eine obere ölige, die das Keton enthielt, und eine untere wässerige Schicht.

Um das beim Erhitzen der Retorte auftretende

Schäumen der Salze zu verhindern, mengt man am besten die einzelnen Portionen mit je der Hälfte des Rückstandes eines schon destillierten Salzgemenges.

Die obere ölige Schicht wurde nun abgehoben, gut über Chlorcalium getrocknet und dann der fraktionnierten Destillation unterworfen.

Unter 100° C., wobei das Thermometer sehr langsam stieg, ging ein grosser Teil des Destillates über, der meistenteils aus Aceton bestand. Von 100° C. an stieg das Thermometer schneller bis gegen 150° C., bei welcher Temperatur das Amylmethylketon übergeht. Ich machte nun Fraktionen von 100°—140° C.

von 140—160° C.

von 160—180° C.

und von 180—228° C.

Durch wiederholtes vorsichtiges Fraktionnieren der einzelnen Portionen, gelang es mir, das Keton zwischen 150—152° siedend, als helle, angenehm riechende Flüssigkeit zu gewinnen. Die Ausbeute betrug etwa 33 bis 35% des theoretisch berechneten Gemisches. Zwischen 220—226° ging auch das Diamylketon oder Capron über. Letzteres hat einen etwas unangenehmeren Geruch und erstarrte auch, zum Unterschiede von dem Amylmethylketon, in einer Kältemischung; bei gewöhnlicher Temperatur ist es flüssig.

Die Analyse der bei 150—152° C. aufgefangenen Fraktion lieferte die für das Amylmethylketon stimmenden Zahlen.

I. 0,151 gr Substanz ergaben 0,4075 gr CO^2 und 0,1687 gr H^2O;

II. 0,201 gr gaben 0,5428 gr CO^2 und 0,2240 gr H^2O;

Berechnet für $C^5H^{11} \cdot CO \cdot CH^3$	Gefunden	
	I.	II.
C = 73,68%	73,58%	73,64%
H = 12,28%	12,41%	12,32%

Darstellung der Phenylhydrazin-Verbindung des Amylmethylketons.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix} > C = N - NH \cdot C^6H^5;$$

Zur Darstellung dieser Verbindung benutzte ich das reine Keton vom Siedepunkte 150—152° und verfuhr nach den Angaben von Emil Fischer[1]) über Phenylhydrazin-Verbindungen.

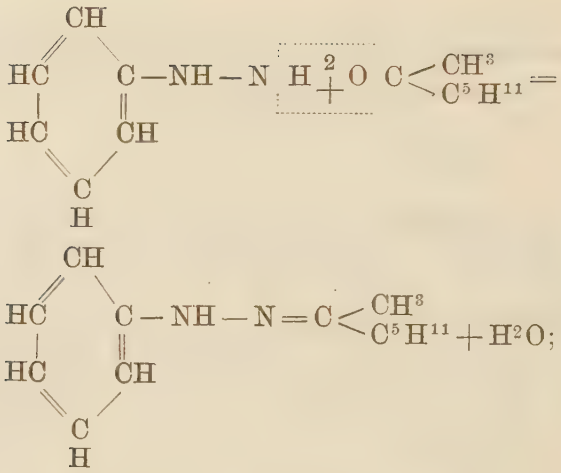
5 gr Keton wurden in Alkohol, dem etwas essigsaures Natron hinzugesetzt war, gelöst. Zu dieser Lösung wurde nun die berechnete Menge Phenylhydrazin langsam hinzugegeben. Das Gemisch fing an sich zu erwärmen und wurde deshalb von Zeit zu Zeit gekühlt. Nach etwa einer halben Stunde wurde die Lösung durch Erwärmen von dem Ammoniakgeruche, der sich bemerkbar machte, befreit, in ungefähr 10 Teilen Alkohol gelöst und mit Salzsäure vorsichtig neutralisiert. Von dem abgeschiedenen Chlornatrium wurde dann abfiltriert und das Filtrat nach dem Verdampfen des Alkohols im Kohlensäurestrom der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg ziemlich schnell auf 260° C, um dann bis 265° langsam zu steigen. Die Fraktion von 263—265° wurde getrennt aufgefangen und analysiert.

Die Phenylhydrazin-Verbindung ist eine hellgelbe Flüssigkeit; steht sie einige Zeit an der Luft, so wird sie dunkel und zersetzt sich, indem ein starker Ammoniakgeruch auftritt.

Die Reaktion, nach der sich die Phenylhydrazin-Verbindung gebildet hat, findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Ges. XVIII. 572.



Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1833 gr Subst. lief. 0,5178 gr CO^2 und 0,1668 gr H^2O.

II. 0,1401 gr Subst. lief. 0,3913 gr CO^2 und 0,1258 gr H^2O.

III. 0,2111 gr Subst. lief. 25,4 Volumen N bei 10° C und 750 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C^6H^5 \cdot NH \cdot N : C\langle^{CH^3}_{C^5H^{11}}$	Gefunden: I.	II.	III.
C = 76,47 %	76,21	76,15	—
H = 9,80 %	10,00	9,97	—
N = 13,73 %	–	—	13,53 %

Hydroxylamin-Verbindung des Amylmethylketons.

$$C^5H^{11} \cdot \overset{\ddot{N} \cdot OH}{C} \cdot CH^3;$$

Bringt man zu dem Amylmethylketon, in etwas Alkohol gelöst, eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in starkverdünntem Alkohol, so tritt Erwärmung ein und folgende Reaktion findet statt:

$$C^5H^{11} \cdot CO \cdot CH^3 + NH^2OH \cdot HCl = C^5H^{11} \cdot \overset{HCl \cdot \ddot{N} \cdot OH}{C} \cdot CH^3 + H^2O.$$

Verdampft man nun die Lösung zum Vertreiben des Alkohols, und nimmt den Rückstand mit überschüssiger Natronlauge auf, so scheidet sich oben ein gelblich gefärbtes unangenehm riechendes Öl ab. Dasselbe wurde im Scheidetrichter getrennt, gewaschen und in eine Kältemischung gebracht. Trotz einer sehr niederen Temperatur erstarrte die Verbindung nicht. Nach mehrmaligem Schütteln mit Wasser und Extrahieren mit Äther ergab dieselbe, nach dem Verdunsten des letzteren, bei der Destillation einen Siedepunkt von 195—197 ° C.

Das Oxim ist eine hellgelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, mit conc. HCl wird es wieder in das freie Keton gespalten.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,172 gr Subst. lief. 0,4094 gr CO^2 und 0,1828 gr H^2O.

II. 0,165 gr Subst. lief. 0,3921 gr CO^2 und 0,1748 gr H^2O.

Berechnet für: $C^5H^{11} \cdot C \cdot CH^3$ (..) $N \cdot OH$	Gefunden: I.	II.
C = 65,17 %	64,91	64,86
H = 11,63 %	41,81	11,76

Benzoyl-Verbindung des Acetoxims.

$C^5H^{11} \cdot C \cdot CH^3$ (..) $NO \cdot CO \cdot C^6H^5$.

Nach den Angaben von Baumann[1]), die von Hinsberg und Udransky[2]) näher studiert wurden, geben mehrwertige Alkohole, verschiedene Phenole und aromatische Armin-Verbindungen beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge feste wasserunlösliche Verbindungen. Es war deshalb auch anzunehmen, dass eine derartige Reaktion auch bei dem Acetoxim eintreten könne. Bei der Benzoylierung verfuhr ich deshalb so, dass das Acetoxim in zehnfacher Menge, 10 % Natronlauge gelöst wurde, und dann mit der molekularen Menge Benzoylchlorid unter guter Abkühlung einige Zeit im Scheidetrichter geschüttelt wurde. Gleich beim Schütteln tritt die Reaktion ein, der Geruch nach Benzoylchlorid verschwindet mehr und mehr, und die Verbindung scheidet sich als dickes Öl oben ab, das nach einiger Zeit erstarrte.

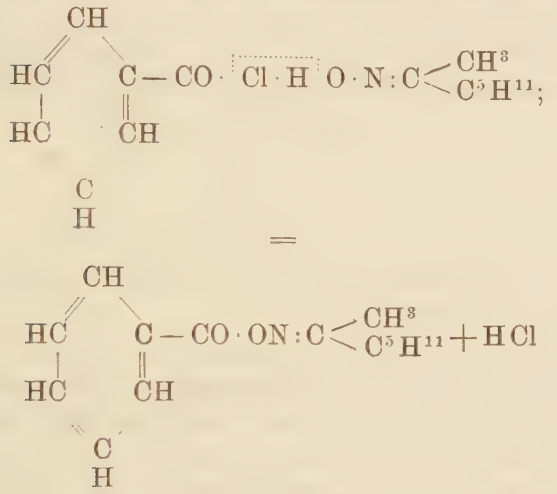
Die harte Masse wurde nun auf einem Thonteller fein zerrieben und mehrere Male umkrystallisiert. Die

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Ges. B. XIX. 3218.
[2]) Liebigs Annalen 254. 252.

über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 115 ° C.

Folgende Gleichung veranschaulicht die Reaktion:



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,191 gr Substanz gaben 0,5070 gr CO^2 und 0,1411 gr H^2O.

II. 0,1421 gr Substanz gaben 0,3772 gr CO^2 und 0,1050 gr H^2O.

Berechnet	Gefunden: für: I.	II.
	$C^5H^{11} \cdot C \cdot CH^3$	
	$\ddot{N}O \cdot CO \cdot C^6H^5$	
C = 72,10 %	72,39 %	72,37
H = 8,15 %	8,20 %	8,19

Reduktionsversuch mit dem Acetoxim.

Nach den Versuchen von Goldschmidt[1]) lassen sich die Oxime mit $2\,^1/_2\,\%$ Natriumamalgam in alkoholischer essigsaurer Lösung zu Aminen reduzieren. Ich versuchte deshalb auch mein Oxim der Reduktion zu unterwerfen, um daraus ein Amin darzustellen, welches folgende Konstitution haben sollte

$$C^5H^{11}\cdot C\cdot CH^3$$
$$\vdots\vdots$$
$$NH^2$$

Bei der Reduktion verfuhr ich nach den Angaben von Goldschmidt.

3 gr des Acetoxims wurden in Alkohol gelöst und allmälig 300 gr $2\,^1/_2\,\%$ Natriumamalgam hinzugegeben, indem von Zeit zu Zeit auch Eisessig zu der Lösung kam. Nachdem Alles eingetragen, wurde die Lösung in Wasser geschüttelt, neutralisiert und mit Äther extrahiert. In den ätherischen Auszug wurde nun nach dem Trocknen über Chlorcalcium Salzsäuregas eingeleitet; es schieden sich weisse Flocken ab, die sich aber bald wieder lösten und später sich als schweres Öl absetzten. Dieses Öl wurde mit Natronlauge behandelt und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieben einige Öltropfen, die jedoch nicht analysiert werden konnten, weil sie wegen der geringen Menge eine genügende Reinigung nicht zuliessen.

Falls nun das Oxim zu einem Amin reduziert war, und diese wenigen Tropfen aus demselben bestanden, mussten letztere als ein Amin ein charakteristisches Acetyl-Derivat bilden. Das zurückgebliebene Öl wurde nun mit Essigsäureanhydrid versetzt, wobei sich nach

[1]) Ber. d. Deutsch. Ges. B. XIX. 3232.

einiger Zeit kleine weisse Schuppen absetzten, die gereinigt einen Schmelzpunkt von 176° (unc.) gaben.

Eine Analyse konnte wegen der geringen Ausbeute nicht vorgenommen werden. Allem Anscheine nach war aber die Reduktion des Oxims zu einem Amin teilweise von statten gegangen.

Acetyl-Verbindung des Acetoxims.

$$C^5H^{11}.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH^3$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}O.CO.CH^3;$$

Behandelt man das Oxim in der Wärme mit Essigsäureanhydrid, dampft letzteres unter Hinzugeben von Alkohol vollständig ab, versetzt dann mit Sodalösung und schüttelt mit Äther aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers ein gelblich gefärbtes fast geruchloses Öl, das nach einigen Stunden farblose Krystalle abscheidet. Aus Alkohol oder Äther umkrystallisiert haben dieselben einen Schmelzpunkt von 59° C.

Reductions-Versuch mit dem Amylmethylketon.

Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt.

10 gr Keton wurden in ungefähr 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, etwas erwärmt und allmählig 50 gr Natrium in kleinen Stücken hinzugegeben. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler, liess ich die Lösung erkalten, schüttelte letztere mit Salzsäure um die Natriumverbindungen zu zerstören und extrahierte

mit Äther. Der ätherische Auszug wurde nun auf dem Wasserbade abgedampft. Es hinterblieb hier eine Flüssigkeit, die ich einige Stunden in einem Kältegemisch stehen liess, um eventuell, falls sich ein Pinakon gebildet haben sollte, letzteres durch Auskrystallisieren zu gewinnen. Eine Krystallisation trat jedoch nicht ein.

Bei vorsichtiger Destillation blieb das Thermometer bei 213—215° konstant. Diese Fraktion wurde getrennt aufgefangen und analysiert.

Bei der Reduktion konnte sich nun ein Alkohol oder ein Pinakon bilden. Die Bildung des Pinakons würde durch folgende Gleichung vor Augen geführt.

$$\begin{array}{l} C^5H^{11}.CO.CH^3 \quad H \\ \qquad\qquad\qquad + \\ C^5H^{11}.CO.CH^3 \quad H \\ C^5H^{11}.C(OH)CH^3 \end{array} =$$

$$C^5H^{11}.C(OH).CH^3:$$

Die Analyse der im Exsiccator über Chlorcalcium längere Zeit getrockneten Substanz gab nun die Zahlen, die auf die Bildung eines Alkohols hinweisen.

$$C^5H^{11}.CO.CH^3 + H^2 =$$
$$C^5H^{11}.CH.(OH).CH^3;$$

Analyse.

I. 0,212 gr Sub. gaben 0,562 g CO^2
und 0,2652 gr H^2O

II. 0,1365 gr Sub. gaben 0,3617 g CO^2
und 0,1706 gr H^2O.

Berechnet für $C^5H^{11}.CH.(OH).CH^3$	Gefunden I.	II.
C = 72,43 %	72,31	72,26
H = 13,79 %	13,89	13,88

Condensations-Versuche des Amylmethylketons.

Da, wie schon oben erwähnt, die Möglichkeit vorhanden war, von dem Amylmethylketon direkt durch Wasserabspaltung ein Tetrahydrobenzolderivat oder ein Triamylbenzol zu bekommen, versuchte ich durch verschiedene Operationen, bei denen fast alle gebräuchlichen wasserentziehende Mittel zur Anwendung kamen, diese Annahme durch das Experiment zu bestätigen. Es trat dies jedoch, wie die Untersuchungen ergaben, nicht ein, sondern es entstand ein Körper der dem Mesityloxyd analog konstituiert ist. Ausgeschlossen ist jedoch nicht. dass oben erwähnte Körper sich gebildet haben konnten und in den harzigen Rückständen vorhanden waren, jedoch einheitliche Körper sich aus diesem Harze zu isolieren gelang trotz der verschiedenen Lösungs- und Trennungsmethoden, wegen der geringen Ausbeute nicht. Als wasserentziehende Mittel wurden folgende Reagentien angewandt: verdünnte und konc. Schwefelsäure, Natriumbisulfat, Chlorzink, Salzsäuregas und Phosphorsäure-anhydrid; letztere wurde sowohl unter Druck als auch ohne Druck zur Anwendung gebracht.

Versuch mit verdünnter Schwefelsäure.

Zu diesem Zwecke wurden etwa 20 gr Amylmethylketon mit der dreifachen Menge verdünnter Schwefelsäure zuerst einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wobei eine hellrote Färbung des ganzen Gemisches eintrat. Da die Färbung — wie sich späterhin ergab, ist dieselbe für die Intensität der Reaktion sehr charakteristisch — die gleiche blieb, wurde das Gemenge in einer Glasretorte abdestilliert. Es ging nach der verdünnten Schwefelsäure nur unverändertes Keton über,

während in der Retorte ein brauner harziger Rückstand blieb. Die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure war eine sehr minimale, trotzdem der obige Versuch verschiedene Male wiederholt wurde. Von den 20 gr Keton, die zu den Versuchen angewandt wurden, konnten noch etwa 12 gr zurückgewonnen werden.

Versuch mit konc. Schwefelsäure.

Dieser Versuch wurde analog dem vorigen ausgeführt, jedoch mit dem Unterschiede, dass längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt wurde. Die Färbung des Ketons ging in eine tiefbraune über. Die Operation dauerte gegen 1½ Stunden, nach welcher Zeit das oben schwimmende Öl mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Die übergehende hellrot gefärbte Flüssigkeit bildete mit dem Wasser zwei Schichten. Die obere ölige Schicht wurde abgehoben, getrocknet und der Destillation unterworfen. Beim Anfang der Destillation machte sich ein starker Geruch nach schwefeliger Säure bemerkbar, der jedoch bei zunehmender Temperatur verschwand. Bei 145—160° C ging der grösste Teil über; es war dies meistenteils Keton. Von 160° C an stieg das Thermometer schneller, um bei 253° C etwas konstant zu bleiben; die Fraktion 253—75° wurde getrennt aufgefangen. Da mit der geringen Menge keine nochmalige Destillation vorgenommen werden konnte, wurden noch weitere 20 gr Keton mit konc. Schwefelsäure behandelt, und die beiden von 253—275° siedenden Fraktionen, langsam destilliert. Ein konstanter Siedepunkt war jedoch nicht zu erreichen. Eine Analyse der zwischen 255—270° C siedenden Fraktion er-

gab annähernd für die Formel $C^{14}H^{26}O$ stimmende Zahlen.

I. 0,212 gr Sub. gaben 0,6158 gr CO^2
und 0,2362 gr H^2O.

II. 0,155 gr Sub. gaben 0,4454 gr CO^2
und 0,171 gr H^2O.

Berechnet für $\begin{matrix}CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}>C=CH.CO.C^5H^{11}$	Gefunden	
	I.	II.
C = 80,00 %	78,72 %	78,37 %
H = 12,28 %	12,33 %	12,26 %

Es ist deshalb anzunehmen, dass in dieser Fraktion sich der grösste Teil der neuen Verbindung

$$\begin{matrix}CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}>C=CH\cdot CO\cdot C^5H^{11}$$

befindet, zu welcher Annahme der Siedepunkt, der, wie spätere Versuche ergaben, bei 263—265° C (unc.) liegt berechtigt.

Zu bemerken wäre noch, dass die Ausbeute sehr gering ist und der bei weitem grösste Teil des Ketons verharzt oder verkohlt.

Versuch mit Natriumbisulfat.

Wie im ersten Teile meiner Abhandlung erwähnt, wandte Semmler[1]) zu seinen Versuchen über Kondensation von Anhydro-Geraniol wasserfreies Natriumbisulfat an, und gelangte zu sehr günstigen Resultaten. Dies veranlasste mich, auch auf die Einwirkung von frisch bereitetem Natriumbisulfat auf Amylmethylketon

[1]) Ber. d. Deutsch. Ges. B. XXIV. 682.

näher einzugehen. Operiert wurde folgendermassen: 15 gr Keton wurden mit 30 gr Bisulfat in einem Sandbade auf 165—170° C am Rückflusskühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann in Wasser gegossen, wobei sich das Natriumbisulfat löste und das ölige Produkt oben als dicke flüssige harzige Masse absetzte. Letztere wurde mit Salzsäure gewaschen und dann mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers blieb ein dickflüssiges Öl zurück, welches einerseits bei Abkühlung weder erstarrte, noch andrerseits eine fraktionierte Destillation zuliess, weil es bei 155° schon zu sehr aufschäumte und nicht mehr weiter destilliert werden konnte. Ein Versuch, diesen Rückstand zu reinigen oder zum Erstarren zu bringen, gelang auch nicht.

Die Versuche von Semmler sind vielleicht deshalb von einem guten Erfolg begleitet, weil er grössere Mengen von Geraniol zur Verfügung hatte und die Ausbeuten demnach ausfielen. Wegen Mangels an Material konnte ich deshalb auf diesen Versuch nicht weiter eingehen, sondern wandte andere wasserentziehende Mittel an.

Versuch mit gasförmiger Salzsäure.

Ein weit günstigerer Erfolg als mit oben erwähnten Reagentien erzielt, wurde mit Salzsäuregas erreicht, indem hierbei namentlich keine grossen Verluste an Keton durch Verkohlung oder Verharzung eintraten; auch konnte das nicht veränderte Keton wieder zu anderen Versuchen mit Salzsäuregas direkt angewandt werden.

Es wurde nun folgendermassen verfahren:

15 gr. gut getrocknetes Keton wurden in einem kleinen Kölbchen mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und sich selbst überlassen. Dies Verfahren wurde einige Male wiederholt, sodass die Einwirkung der Salzsäure etwa drei Wochen ruhig ihren Verlauf nehmen konnte. Gleich im Anfang war auch hier wieder die rotbraune Färbung des Ketons zu bemerken, die von Tag zu Tag dunkler und intensiver wurde. Nach der oben angegebenen Zeit wurde das Öl einige Male mit Wasser gewaschen und dann wiederholt mit Sodalösung geschüttelt, um alle Spuren von Salzsäure zu beseitigen. Da bei der Destillation jedoch noch immer Spuren von Salzsäuregas entwichen, welche Spuren auch eine dunkle Färbung wieder hervorzurufen schienen, liess ich das Produkt einige Tage über trockenen Kreidestückchen stehen. Auf diese Art wurde es gänzlich frei von Salzsäure und konnte nun fraktionniert werden.

Bei der Destillation stieg das Thermometer ziemlich schnell auf 150°, um dann bis 160° C. langsamer zu steigen; zwei Drittel der ganzen Flüssigkeit gingen über; es war dies wieder unverändertes Keton. Von 160° C. ab stieg das Thermometer wieder ziemlich schnell bis gegen 250°C. Die Fraktion von 250—270° C. wurde getrennt aufgefangen. Nachdem noch weitere 20 gr. Keton wie oben beschrieben behandelt waren, wurden die beiden Gesamtprodukte der Fraktionen von 250—270° C., etwa 8 gr., in einem kleinen Fraktionskolben mit aufgesetztem Dephlegmator vorsichtig destilliert; ein constanter Siedepunkt wurde so bei 263—265° C. festgestellt. Die Ausbeute war gegen 25% des angewandten Ketons.

Eine mit dieser Fraktion angefertigte Analyse lieferte die für den Körper $C^{14}H^{26}O$ stimmenden Resultate.

I. 0,181 gr Substanz gaben 0,5263 gr CO^2 und 0,2023 gr H^2O.

II. 0,1211 gr Substanz gaben 0,3569 gr CO^2 und 0,1364 gr H^2O.

III. 0,215 gr Substanz gaben 0,6292 gr CO^2 und 0,2395 gr H^2O.

Berechnet für $CH^3 > C = CH \cdot CO \cdot C^5H^{11}$; Gefunden

		I.	II.	III.
C = 80,00 %		79,31	80,39	79,83
H = 12,28 %		12,42	12,51	12,38

Eine Dampfdichtebestimmung nach der V. Meyerschen Methode gelang mir trotz mehreren Versuchen nicht.

Der so erhaltene Körper von wahrscheinlich obiger Konstitution ist anfangs eine wasserhelle Flüssigkeit. Bei längerem Einflusse des Lichtes und der Luft färbt er sich gelblich. Mit Phenylhydrazin entsteht eine feste Verbindung, die aber bald wieder zerfliesst, indem sie sich zersetzt. Die Verbindung löst sich in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht, in Petroleumäther etwas schwerer. In Wasser ist sie vollkommen unlöslich und schwimmt oben auf demselben in Form von dicken Öltropfen.

Versuch mit Chlorzink.

Um eventuell festzustellen, ob die Kondensation nicht auch nach einer anderen Art verlaufen konnte als oben angegeben ist, stellte ich einen Versuch mit Chlorzink an, welches ein sehr energisch wasserentziehendes Mittel ist. 10 gr. Amylmethylketon

wurden mit der gleichen Menge zerriebenen Chlorzinks einige Zeit in einem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt.

Die Flüssigkeit färbte sich wie bei den vorigen Versuchen wieder rotbraun und spaltete sich zuletzt in zwei Schichten, in eine hell stark fluoreszierende obere, und eine braune harzige untere Schicht. Die obere helle Schicht wurde von der unteren harzigen Masse abgegossen, getrocknet und fraktionniert. Bei 150°—160° C. ging wieder unverändertes Keton über, dessen Menge etwa die Hälfte der Flüssigkeit war; von 160° C. stieg das Thermometer plötzlich auf 180° C. die bisher übergehende Fraktion hatte einen angenehm stark ester-artigen Geruch, der jedoch bei längerem Stehen wieder verschwand. Von 180° C. an stieg das Thermometer wieder langsam bis 250° C. Die über 250° C. siedende Portion wurde wieder bis 250° C. getrennt aufgefangen und extra fraktionniert. Von 263—265° ging ein helles Öl über, das nach der Analyse zu schliessen mit dem Produkte, welches durch Salzsäuregas erhalten wurde, identisch ist. Die untere harzige Schicht des Reaktionsproduktes mit Chlorzink wurde mit Salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst.

Das Chlorzink wurde zersetzt und löste sich auf, während auf dem Wasser eine schwarzbraune Masse zurückblieb, die, der geringen Menge, und der vielen Verunreinigungen wegen nicht länger berücksichtigt wurde.

Die Analyse der bei 263°- 265° C. siedenden Fraktion ergab folgende Zahlen.

I. 0,1923 gr Subst. gaben 0,5629 gr CO^2
und 0,2141 gr H^2O.

II. 0,1612 gr Sub. gaben 0,4705 gr CO^2
und 0,1812 gr H^2O.

Berechnet für $C^{14}H^{26}O$.	Gefunden I.	II.
C = 80,00 %	79,82 %	79,60
H = 12,28 %	12,36 %	12,48

Dieses Verfahren mit Chlorzink hat den Vorzug vor dem Salzsäureverfahren, dass es lange nicht so viel Zeit beansprucht wie letzteres: jedoch ist die Ausbeute nicht so günstig, weil ein Teil des Ketons und des Kondensationsproduktes verharzt und deshalb verloren ist.

Die Kondensation des Amylmethylketons scheint also nicht weiter als bis zu der Formel

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix} > C = CH . CO . C^5N^{11}$$

vor sich zu gehen, wenn der Versuch im Kleinen, was bei meinen Versuchen der Fall war, angestellt wird.

Versuch mit Phosphorsäureanhydrid bei erhöhtem Druck.

Da vielleicht eine Art von Kondensation eintreten konnte, welche der Phoronbildung oder Mesitylenbildung entspricht wenn unter Druck operiert wird, stellte ich einen Versuch dieser Art an.

15 gr. Keton wurden mit der gleichen Menge Phosphorsäureanhydrid in ein Rohr eingeschmolzen und während 48 Stunden einer Temperatnr von 180° C. ausgesetzt. Beim Öffnen des Rohres machte sich nicht der mindeste Druck bemerkbar. Das Reaktionsprodukt war eine braune harzige Masse, die in Wasser vorsichtig eingegossen wurde. Das Phosphorsäureanhydrid löste sich unter Bildung von Metaphosphorsäure auf.

während oben auf dem Wasser ein dickes Öl schwamm; letzteres wurde mit Äther extrahiert und mehrere Mal mit Wasser gewaschen. Der Äther wurde nun grösstenteils vertrieben und dann das Öl über Chlorcalcium getrocknet. Auf dieselbe Art wie die früheren Produkte fraktionniert, lieferte das Öl bei 263—265° C. eine Flüssigkeit, deren Identität mit dem Körper $C^{14}H^{26}O$ durch die Analyse festgestellt werden konnte.

I. 0,1321 gr Substanz gaben 0,3864 gr CO^2 und 0,1470 gr H^2O.

II. 0,1741 gr Substanz gaben 0,5097 gr CO^2 und 0,1946 gr H^2O.

Berechnet für $C^{14}H^{26}O$.	Gefunden I.	II.
C = 80,00 %	79,76 %	79,84 %
H = 12,28 %	12,36 %	12,41 %

Ein weiterer Versuch, Keton mit Phosphorsäureanhydrid mehrere Stunden auf einem Sandbade bis 170° C. erhitzt, führte zu denselben Resultaten, welche oben angegeben sind.

Einwirkung von Cyankalium auf das mit Salzsäure gesättigte Keton.

Wenn wir die Einwirkung des Salzsäuregases auf das Amylmethylketon d. h. die Entstehung der sogenannten Salzsäurebildung in der Weise auffassen, dass die zunächst entstandene hypothetische Verbindung, welche folgende Konstitution haben könnte

$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\rangle C(OH).CH^2CO.C^5H^{11};$$

durch die Salzsäure in das Chlorid

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix} > C(Cl).CH^2.CO.C^5H^{11};$$

übergeführt würde, und dass dieses Chlorid, welches nach allen Erfahrungen über derartige tertiäre Chloride sehr unbeständig deshalb sehr reaktionsfähig sein muss, durch die Einwirkung von Cyankalium in das leichte verseifbare Cyanid

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix} > C(CN).CH^2.CO.C^5H^{11};$$

verwandelt würde, so war es möglich, eine Säure von der Konstitution

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix} > C(COOH).CH^2.CH.C^5H^{11};$$

darzustellen.

Auf jeden Fall ist die Einwirkung der Salzsäure auf das Amylmethylketon nicht einerleier Art, sondern es bilden sich verschiedene Kondensationsprodukte.

Pinner[1]), welcher obige Ansicht aufstellte, versuchte diese Einwirkung von Cyankalium auf das mit Salzsäuregas gesättigte Aceton und erhielt drei verschiedene Säuren, die er Mesitylsäure und Phoronsäure nannte. Die erstere hat die Formel $C^7H^{12}O^3$ und folgende Konstitution

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C = CH.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}(OH).CH^3.$$

Die Mesitylsäure hat die Formel $C^6H^{13}NO^3 + H^2O$ und die Phoronsäure die Formel $C^{11}H^{18}O^5$; die beiden letzten Säuren kann man sich entstanden denken durch Anlagerung von Blausäure zu der Mesitonsäure.

Da oben erwähnte, dem Acetol analoge Verbindungen des Amylmethylketons, wahrscheinlich nur als Nebenprodukte auftreten, so erfordert ihre Darstellung

[1]) Ber. d. Deutsch. Ges. XV. 576.

grosse Mengen von Ausgangsmaterial. Es war deshalb vorauszusehen, dass bei dem wenigen Material an Methylamylketon die Resultat wenige günstige werden würden. Ich stellte einen Versuch mit 30 gr. Keton an und verfuhr dabei nach den Angaben von Pinner[1]).

Das mit Salzsäuregas gesättigte Amylmethylketon wurde mit Wasser, dem etwas Soda beigegeben war, gewaschen, und mit 6—7 Teilen 75% Alkohols und dem halben Gewichte Cyankalium 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtriert und das Filter mit kaltem Alkohol gewaschen. Das alkoholische Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Hierbei schied sich ein Öl ab, welches im Äther gelöst wurde. Nach dem Verdunsten des letzteren setzten sich weisse Krystalle ab, die wiederholt aus Äther umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 158° haben.

Eine Analyse der längere Zeit über Chlorcalcium getrockneten Substanz gab folgende Resultate.

0,2285 gr Substanz lieferten 0,5275 gr CO^2 und 0,2649 gr H^2O.

Gefunden: 62,52% C.
12,28% H;

Diese Zahlen stimmen annähernd für die Formel $C^{15}H^{28}O^3 + 2H^2O$.

Berechnet für die Formel.

C = 61, 64%.
H = 10, 96%.

Stickstoff konnte in der Substanz nicht konstatiert werden, ein Cyanid war also nicht vorhanden. Die Darstellung des Kalium- oder Bariumsalzes der eventuell entstandenen Säure gelang auch nicht. Die Konstitution des erhaltenen Körpers konnte wegen Mangel

[2]) Ber. d. deutsch. Ges. B. XIV. 1702.

an Material nicht festgestellt werden und muss späteren Untersuchungen überlassen werden.

Die Ausbeute betrug etwa 10 % des angewandten Ketons. Der neue Körper löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig. Schwer jedoch in Äther und ist im Wasser ganz unlöslich.

Einwirkung von Brom auf das Kondensationsprodukt.

Um die Konstitution des Kondensationsproduktes etwas näher zu beleuchten, versuchte ich ein Bromderivat desselben darzustellen. Hat nämlich der Körper $C^{14}H^{26}O$ die Konstitution

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\!\!>C=CH\cdot CO\cdot C^5H^{11}$$

so konnte sich bei der Einwirkung von Brom eine Verbindung bilden, in der die doppelte Bindung gelöst ist und in welche zwei Bromatome eintreten.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\!\!>CBr-CHBr\cdot CO\cdot C^5H^{11}.$$

Brom wirkt selbst bei guter Abkühlung heftig und unter reicher Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen auf diesen Körper ein. Fügt man aber tropfenweise Brom zu einer Lösung in Schwefelkohlenstoff, so verschwindet es rasch ohne Entwicklung von Bromwasserstoff, unter Bildung von Additionsprodukten. Bei der Bromierung wurde nun folgendermassen verfahren. 3 gr des Kondensationsproduktes wurden in der zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoffs gelöst und allmälig eine Lösung von Brom ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, tropfenweise hinzugegeben, bis die Flüssigkeit Farbe und Geruch des Broms beibehält. Hierzu waren

etwa 6—8 gr erforderlich. Die Flüssigkeit wurde dann mit Soda gewaschen, um das überschüssige Brom zu entfernen und mit Wasser geschüttelt. Das mittelst eines Scheidetrichters getrennte Öl wurde zur Verdunstung gebracht. Es hinterblieb ein dunkeles schweres Öl, welches wieder in Alkohol gelöst und zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht wurde. Das abgegossene Filtrat wurde dann im Vacuum-Exsiccator zum Verdunsten gebracht, Zur Krystallisation konnte das zurückbleibende Öl, trotz starker Temperaturerniedrigung nicht gebracht werden. Da ferner eine so kleine Menge Materials eine Destillation oder Reinigung nicht zuliess, konnte eine Analyse nicht angefertigt werden; Brom konnte aber jedoch leicht qualitativ in dem Körper nachgewiesen werden.

Diamylketon oder Capron.

Bei der Destillation der beiden Calciumsalze entstand wie oben erwähnt als Nebenprodukt auch Diamylketon und war aus der von 220—230° siedenden Fraktion leicht zu isolieren. Der Siedepunkt liegt zwischen 224—226° C.

Das Capron wurde zuerst von Hercz[2]) durch trockene Destillation von capronsaurem Kalk erhalten. Beim Abkühlen unter 0° C erstarrt es, wird jedoch bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig.

Lieben und Janecek[2]) erhielten das Capron bei der Destillation von capronsaurem und ameisensaurem Kalk, als Nebenprodukt bei der Darstellung von Capronaldehyd. Sie beschreiben es als eine bei 220—225° C siedende hellgelbe Flüssigkeit.

[1]) Liebigs Annalen 168. 263.
[2]) Liebigs Annalen 187. 134.

Phenylhydrazin-Verbindung.

Diese Verbindung wurde analog der im ersten Teil dieser Abhandlung angegebenen Phenylhydrazin-Verbindung des Amylmethylketons dargestellt. Sie zersetzt sich sehr leicht und siedet im Kohlensäurestrom destilliert bei 306—310° C. Die anfangs hellgelbe Flüssigkeit wird gleich dunkel und dickflüssig; unter Eis abgekühlt erstarrt sie, wird aber bei gewöhnlicher Zimmertemperatur wieder flüssig.

Hydroxylamin-Verbindung des Caprons.

Dieser Körper auf ähnliche Art wie das Oxim des Amylmethylketons dargestellt, siedet zwischen 244 bis 246° C; mit Eis abgekühlt erleidet er keine Krystallisation.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2131 gr Sub. gaben 0,5547 gr CO^2 und 0,2401 gr H^2O;

II. 0,1912 gr Sub. gaben 0,4979 gr CO^2 und 0,2109 gr H^2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C^5H^{11})^2$: C: N. NO.	I.	II.
C = 71,35 %	70,99 %	71,02
H = 12,43 %	12,51 %	12,25

Ein Reduktionsversuch dieses Oxims lieferte ebenfalls mit Essigsäureanhydrid eine charakteristische Acetylverbindung. Dieselbe ist fest und schmilzt bei 71° C.

Zusammenstellung.

In vorliegender Arbeit wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Darstellung des Amylmethylketons:
   a. Calciumsalze der beiden Säuren, Capronsäure und Essigsäure,
   b. trockene Destillation beider.
2. Phenylhydrazin-Verbindung des Amylmethylketons.
3. Oxim des Ketons:
   a. Benzoylverbindung des Oxims.
   b. Reduktion des Oxims,
   c. Acetylverbindung desselben.
4. Reduktion des Amylmethylketons mit metall. Natrium.
5. **Condensations-Versuche:**
   a. mit verd. Schwefelsäure,
   b. mit konc. Schwefelsäure,
   c. mit trockenem Salzsäuregas,
   d. mit Natriumbisulfat,
   e. mit Chlorzink,
   f. mit Phosphorsäureanhydrid unter Druck und am Rückflusskühler.
6. Einwirkung von Brom auf das Condensationsprodukt.
7. Einwirkung von Cyankalium auf das Condensationsprodukt.
8. Phenylhydrazin-Verbindung des Caprons.
9. Oxim-Verbindung des Caprons.